

09 MAR 2005



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 003 485.0

**Anmeldetag:** 23. Januar 2004

**Anmelder/Inhaber:** EOS GmbH Electro Optical Systems,  
82152 Krailling/DE

Erstanmelder: DaimlerChrysler AG,  
70567 Stuttgart/DE

**Bezeichnung:** Schichtaufbauendes Verfahren zur Herstellung eines  
dreidimensionalen Gegenstandes sowie dafür geeig-  
nete Materialsysteme

**IPC:** B 22 F, B 29 C, B 23 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. Februar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon

Schichtaufbauendes Verfahren  
zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes  
sowie dafür geeignete Materialsysteme

Die Erfindung betrifft ein schichtaufbauendes Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes sowie dafür geeignete Materialsysteme nach den Oberbegriffen der Patentansprüche 1, 2, 4 und 5 sowie einen damit hergestellten Gegenstand gemäß Patentanspruch 9. Derartige Verfahren und Materialsysteme sind bereits bekannt aus DE 101 08 612 C1 und DE 100 26 955 A1.

Schichtaufbauende Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen finden zunehmend breitere Anwendungsfelder, insbesondere sind hier zu nennen: Rapid Prototyping, Rapid Tooling und Rapid Manufacturing. Derartige Verfahren können flüssigkeitsbasiert sein, z.B. Stereolithographie, pulverbasiert, z.B. Lasersintern oder 3D-Drucken, oder auch festkörperschichtbasiert, z.B. laminated object manufacturing.

All diesen Verfahren gemeinsam ist, dass mit zunehmender Verbreiterung der Anwendungsgebiete auch die Abmessungen der mit ihnen hergestellten Gegenstände immer größer werden. Gleichmaßen werden die Gegenstände schwerer und damit schlechter handhabbar und transportierbar. Feinere Strukturen können sogar aufgrund ihres Eigengewichts vom Gesamtkörper abbrechen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein schichtaufbauendes Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes sowie dafür geeignete Materialsysteme anzugeben, mit denen ohne wesentliche Einschränkungen hinsichtlich der Vielfalt der Materialauswahl und der Bauteilstabilität deren Handhabbarkeit und Transportierbarkeit verbessert wird.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Partikeln, die mindestens eine Kavität enthalten, gelöst. Dadurch wird das Festkörpervolumen und damit das Gewicht im Vergleich zu massiven Partikeln verringert, ohne dadurch die Stabilität wesentlich zu verringern.

Derartige Partikeln können in industriellen Mengen kostengünstig und in für die genannten Verfahren geeigneten Partikelgrößenverteilungen aus mikroporösen Materialien, z.B. Aktivkohle oder Zeolithe, durch Zerkleinerung hergestellt werden oder auch neu aufgebaut werden, z.B. lassen sich durch Emulsionspolymerisation Hohlkugeln im Mikrometermaßstab und darunter in industriellen Mengen herstellen. Industriell hergestellte Hohlkugeln können entweder selbst geeignete Partikeln darstellen oder zu deren Herstellung dienen, indem z.B. Agglomerate aus mehreren Hohlkugeln oder aus mindestens einer Hohlkugel und mindestens einem massiven Partikel zu geeigneten Partikeln aufgebaut werden. Geeignete Partikelgrößenverteilungen können durch bekannte Verfahren, z.B. Sieben, Sichten, gewährleistet werden.

Als Partikelmaterial kommen sämtliche Materialien in Betracht, die mit Kavitäten geeigneter Dimension natürlich vorkommen oder hergestellt werden können, z.B. Metalle, Keramik oder Kunststoffe.

Die Erfindung ist in Bezug auf das zu schaffende Verfahren durch die Merkmale des Patentanspruchs 2 sowie in Hinsicht auf das zu schaffende Material durch die Patentansprüche 4 und 5 wiedergegeben. Die weiteren Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens und Materials (Patentansprüche 3 und 6 bis 8) sowie einen damit hergestellten Gegenstand (Patentanspruch 9).

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass folgende Schritte durchgeführt werden:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahл oder einem Flüssigkeitsstrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,

wobei

Partikeln verwendet werden,  
die mindestens eine Kavität enthalten.

Dabei kann es sich um einen Energiestrahл beliebiger Art handeln, z.B. einen Elektronenstrahl oder IR-Strahl, vorzugsweise um einen Laserstrahl, solange der Energieeintag in die Partikelschicht nur ausreichend hoch ist, um eine Verbindung der Partikeln zu bewirken. Dazu müssen die Partikeln im Bestrahlungsbereich nicht vollständig aufschmelzen. Ein Anschmelzen oder die energetische Initiierung einer chemischen Reaktion können ebenfalls ausreichen.

Bei Verwendung einer Flüssigkeit, muss in dieser zumindest ein Bestandteil der Partikeln löslich sein oder infolge der Wechselwirkung mit der Flüssigkeit eine Reaktion ausgelöst werden, die eine Verbindung der Partikeln im Auftreffbereich der Flüssigkeit bewirkt. Die Bezeichnung Flüssigkeitsstrahl umfasst nicht nur einen kontinuierlichen Strahl, sondern auch einzelne Tropfen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt die Bestrahlung der Partikeln derart, dass die Kavitäten im wesentlichen erhalten bleiben. Dazu reicht es aus, den Energie- oder Flüssigkeitseintrag so zu begrenzen, dass lediglich eine oberflächliche Verbindung der Partikeln ohne deren vollständiges Aufschmelzen oder Lösen erfolgt.

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden Materialsystems insbesondere zur Verwendung beim 3D-Drucken, erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass es feste Partikeln und eine Flüssigkeit enthält, wobei zumindest Teile der Partikeln die Eigenschaft aufweisen, bei Kontakt mit der Flüssigkeit, bleibende Verbindungen mit angrenzenden Partikeln auszubilden, wobei die Partikeln mindestens eine Kavität enthalten.

Ein solches Materialsystem ermöglicht es mit den vorstehend beschriebenen Verfahren dreidimensionale Gegenstände aufzubauen, die vergleichbare Eigenschaften wie aus massiven Partikeln aufgebaute Gegenstände aufweisen, aber wesentlich leichter und daher besser handhabbar sind.

Die bleibende Verbindung kann dadurch ausgebildet werden, dass zumindest Teile der Partikeln (z.B. eine Beschichtung) bei Kontakt mit der Flüssigkeit beispielsweise von dieser gelöst, zu einer Reaktion angeregt oder auch angeschmolzen werden.

Ein geeignetes Materialsystem zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern besteht aus Partikeln die an ihrer Oberfläche zumindest partiell einen Bestandteil aufweisen, dessen Erweichungstemperatur weniger als 100°C beträgt, und die mindestens eine Kavität enthalten.

Materialien mit derartiger Erweichungstemperatur können Legierungen sein, die z.B. in Schmelzsicherungen (vgl. z.B. JP2001143588A) verwendet werden, außerdem gesättigte lineare Carbonsäuren mit Kettenlänge  $\geq 16$  (z.B. Heptadecansäure, Schmelzpunkt 60-63°C) oder auch Polymere im weitesten Sinne.

Derartige Partikeln sind mit gängigen Laser-Sinter-Vorrichtungen schnell und präzise verarbeitbar und daraus hergestellte Gegenstände aufgrund der Kavitäten gut handhabbar.

Vorteilhaft ist bei den genannten Materialsystemen, wenn die Größenverteilungskurven der Partikeln Schwerpunkte bei Durchmessern von weniger als 500  $\mu\text{m}$  aufweisen, vorzugsweise bei Durchmessern in der Größenordnung zwischen 10 und 300  $\mu\text{m}$ . Mit derartigen Partikelgrößen können nahezu sämtliche Erfordernisse der derzeit bekannten Anwendungsfelder abgedeckt werden. Bei hohen Präzisionsanforderungen sind enge Schwankungsbreiten der Partikelgrößenverteilung erforderlich und ggf. kleine Durchmesser nahe der unteren angegebenen Grenze.

Vorteilhaft ist es bei den genannten Materialsystemen außerdem, wenn der Volumenanteil der Kavitäten der Partikeln minimal 30% und maximal 90%, vorzugsweise minimal 50% und maximal 80%, des Volumens der Partikeln ausmacht.

Damit ist - je nach Material - eine ausreichende Festigkeit der hergestellten Gegenstände bei einem geringen Gewicht und guter Handhabbarkeit erreichbar.

Vorteilhaft ist es bei den genannten Materialsystemen, wenn die Partikeln zumindest an ihrer Oberfläche vernetzbare Polymere aufweisen. Diese können z.B. in Form einer Beschichtung vorliegen. Die Vernetzung kann durch energetische Bestrahlung oder durch die Flüssigkeit initiiert werden und zur Ausbildung einer bleibenden Verbindung mit benachbarten Partikeln führen.

Nachfolgend werden anhand von zwei Ausführungsbeispielen das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Materialsysteme näher erläutert:

Ein geeignetes Materialsystem für das Lasersintern enthält Partikeln aus natürlichen vulkanischen Zeolithen, die zerkleinert wurden und durch Sieben eine Durchmesser-Verteilung mit Schwerpunkt bei 100  $\mu\text{m}$  aufweisen. Sie weisen eine Porosität von circa 45%, daraus resultiert eine Senkung der tatsächlichen Dichte von 2,5  $\text{g/cm}^3$  auf scheinbare 1,4  $\text{g/cm}^3$ . Mineralogische Bestandteile: hauptsächlich Klinoptilolith und Mordenit. Chemische Zusammensetzung: hauptsächlich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Diese Partikeln wurden mittels des bekannten Wirbelschichtverfahrens (vgl. DE 10313452 A1) mit einer Polyvinylbutyral-Beschichtung versehen, die eine Erweichungstemperatur von circa 66°C aufweist.

Die beschichteten Partikeln werden auf einer Zielfläche schichtweise aufgetragen, ein ausgewählter Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, wird mit ei-

nem Laserstrahl bestrahlt, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden, dann werden die Schritte des Auftragens und des Bestrahleins für eine Mehrzahl von Schichten wiederholt, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.

Der Laserstrahl wird so geführt (Leistung  $\approx 10$  Watt (bei geringen Festigkeitsanforderungen auch weniger), Vorschubgeschwindigkeit  $\approx 5$  m/s, Laserspotdurchmesser  $\approx 0,4$  mm), dass die eingekoppelte Strahlungsenergie zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen. Die Beschichtung weist eine Dicke von circa  $0,3$  bis  $0,7 \mu\text{m}$  auf.

Ein geeignetes Materialsystem für das 3D-Drucken enthält Partikeln aus PMMA-Hohlkugeln, die mittels Emulsionspolymerisation hergestellt wurden und mittels des Wirbelschichtverfahrens mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet wurden. Die Beschichtung weist eine Dicke von circa  $0,3$  bis  $0,7 \mu\text{m}$  auf. Die Durchmesser- und Verteilung der Partikeln weist ihren Schwerpunkt bei  $50 \mu\text{m}$  auf. Das Materialsystem enthält als flüssige Komponente Wasser. PVP ist in Wasser löslich.

Die beschichteten Partikeln werden auf einer Zielfläche schichtweise aufgetragen, ein ausgewählter Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, wird mit Wasser tropfenweise bestrahlt, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden, dann werden die Schritte des Auftragens und des Bestrahleins für eine Mehrzahl von Schichten wiederholt, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.



Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Materialsysteme erweisen sich in den Ausführungsformen der vorstehend beschriebenen Beispiele als besonders geeignet für Rapid Prototyping-, Rapid Tooling- und Rapid Manufacturing-Anwendungen in der Automobilindustrie.

Insbesondere kann so eine deutliche Verbesserung der Handhabbarkeit und der Stabilität großer filigraner Strukturen erreicht werden.

Die Erfindung ist nicht nur auf die zuvor geschilderten Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern vielmehr auf weitere übertragbar.

So ist es beispielsweise denkbar, dass die Kavitäten der Partikeln gefüllt sind mit einem im Vergleich zur Kavitätenwandung leichterem Medium, z.B. einer Flüssigkeit oder einem Gas.

Ebenso können Partikeln in Form von metallischen Hohlkugeln verwendet werden. Diese können im Wirbelschichtverfahren hergestellt werden, indem beispielsweise Styroporkügelchen mit einer Binder-Metallpulver-Suspension besprüht werden und dann so stark erhitzt werden, dass das Metallpulver aufschmilzt und eine feste Oberfläche bildet während das Styropor sich verflüchtigt. Die resultierende Oberfläche kann geschlossen oder porös sein.

## Patentansprüche

1. Verwendung von Partikeln, die mindestens eine Kavität enthalten, bei schichtaufbauenden Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes.
2. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes aufweisend folgende Schritte:
  - Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Ziel-  
fläche,
  - Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht,  
entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes,  
mit einem Energiestrahл oder einem Flüssigkeitsstrahl,  
so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden  
werden,
  - Wiederholen der Schritte des Auftragens und des  
Bestrahлens für eine Mehrzahl von Schichten,  
so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten  
sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass Partikeln verwendet werden,  
die mindestens eine Kavität enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 2,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Bestrahlung der Partikeln derart erfolgt, dass  
die Kavitäten im wesentlichen erhalten bleiben.
4. Mehrphasiges Materialsystem  
zur Verwendung beim 3D-Drucken enthaltend  
feste Partikeln und eine Flüssigkeit,  
wobei zumindest Teile der Partikeln  
die Eigenschaft aufweisen,

bei Kontakt mit der Flüssigkeit,  
bleibende Verbindungen mit angrenzenden Partikeln  
auszubilden,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikeln mindestens eine Kavität enthalten.

5. Partikel zur Verwendung beim Lasersintern  
an seiner Oberfläche zumindest partiell einen Bestandteil  
aufweisend, dessen Erweichungstemperatur weniger als  
100°C beträgt,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es mindestens eine Kavität enthält.
6. Materialsystem oder Partikel nach Anspruch 4 oder 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikeln Durchmesser von weniger als 500  $\mu\text{m}$   
aufweisen, vorzugsweise Durchmesser in der Größenordnung  
zwischen 10 und 300  $\mu\text{m}$  aufweisen.
7. Materialsystem oder Partikel nach Anspruch 4 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Volumenanteil der Kavitäten minimal 30% und ma-  
ximal 90%, vorzugsweise mindestens 50% und maximal 80%,  
des Volumens der Partikeln ausmacht.
8. Materialsystem oder Partikel nach Anspruch 4 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikeln zumindest an ihrer Oberfläche vernetz-  
bare Polymere aufweisen.
9. Gegenstand aus miteinander verbundenen Partikeln,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche  
2 bis 3 hergestellt wurde und/oder

dass er aus einem Materialsystem oder aus Partikeln nach einem der Ansprüche 4 bis 8 hergestellt wurde.

## Zusammenfassung

### Schichtaufbauendes Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes sowie dafür geeignete Materialsysteme

Die Abmessungen von mit schichtaufbauenden Verfahren hergestellten Gegenstände werden immer größer. Gleichermäßen werden die Gegenstände schwerer und damit schlechter handhabbar und transportierbar. Feinere Strukturen können sogar aufgrund ihres Eigengewichts vom Gesamtkörper abbrechen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein schichtaufbauendes Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes sowie dafür geeignete Materialsysteme anzugeben, mit denen ohne wesentliche Einschränkungen hinsichtlich der Vielfalt der Materialauswahl und der Bauteilstabilität deren Handhabbarkeit und Transportierbarkeit verbessert wird.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Partikeln, die mindestens eine Kavität enthalten, gelöst. Dadurch wird das Festkörpervolumen und damit das Gewicht im Vergleich zu massiven Partikeln verringert, ohne dadurch die Stabilität wesentlich zu verringern.